

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-095640

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

---

(51)Int.Cl.

C01B 33/44  
// C08K 3/34  
C08L101/00

---

(21)Application number : 2001-288627

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 21.09.2001

(72)Inventor : KITAZONO HIDEKAZU  
MINEMATSU HIROMASA

---

## (54) CLAY ORGANIC COMPOSITE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a clay organic composite which is highly heat-resistant and is evenly dispersed in a polymer.

SOLUTION: A swelling layer-state silicate such as montmorillonite is treated with an nitrogen-containing aromatic ion such as 1-methyl-3-butyl benzimidazole chloride. Thereby, the clay organic composite containing an organic onium ion such as the above ion between the layers of the silicate is formed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-95640

(P2003-95640A)

(43)公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51)IntCl.

識別記号

F I

テマコート(参考)

C 0 1 B 33/44

C 0 1 B 33/44

4 G 0 7 3

// C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

4 J 0 0 2

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-288627(P2001-288627)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(22)出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(72)発明者 北薙 英一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 峯松 宏昌

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74)代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘土有機複合体

(57)【要約】

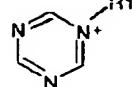
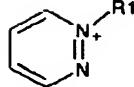
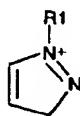
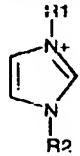
【課題】 高耐熱性かつポリマー中に均一分散する粘土有機複合体を提供すること。

【解決手段】 モンモリロナイトのような膨潤性層状珪酸塩を1-メチル3-ブチルベンズイミダゾールクロリドのような含窒素系芳香族イオンで処理して、該珪酸塩の層間に上記イオンのような有機オニウムイオンを含有させて粘土有機複合体を生成させる。

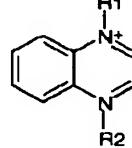
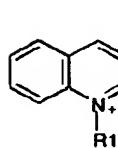
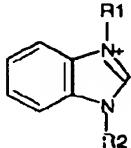
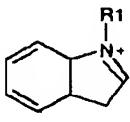
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨潤性層状珪酸塩の層間に有機オニウムイオンを有する粘土有機複合体。

【請求項2】 有機オニウムイオンが、含窒素系芳香族イオンである請求項1記載の粘土有機複合体。



(1)



(各式(1)中、R1及びR2はそれぞれ独立に、炭素数1から30のアルキル基である。)

【請求項4】 膨潤性層状珪酸塩がスマクタイト系粘土鉱物、または膨潤性マイカからなる請求項1～3のいずれかに記載の粘土有機複合体。

【請求項5】 熱分解開始温度が300°C以上である請求項1～4記載のいずれかに記載の粘土有機複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粘土有機複合体に関し、さらに詳しくは層状珪酸塩の層間に含窒素系芳香族イオンを含有し、高耐熱性でありかつポリマー中に均一分散する粘土有機複合体に関する。

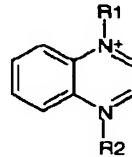
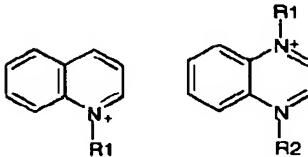
## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などの熱可塑性ポリエステルは優れた耐熱性や機械的性質、耐薬品性などを有しているため、繊維、フィルム、樹脂などとして広範囲で使用されている。また、ポリマー単独では機械物性、耐熱性が不十分な場合、無機質充填剤を強化剤として用いることにより向上させる試みがなされている(例えば特開昭51-24653号公報)。しかし機械物性、耐熱性を十分満足させるためには強化剤を大量に添加する必要があり、この場合強度や耐熱性は向上するものの、韌性や表面性が大きく低下しさらには比重が大きくなるという問題がある。この原因として、無機質充填材の分散不良及び分散粒子のサイズの大きさが考えられる。そこで最近になって無機質充填材を分子レベルで分散させることで、非常に少量の含有量で、高度の強韌性、強度、ガスバリア性、さらには熱安定性や難燃性を向上させる研究が盛んに行われている。さらに最近では、生分解性の向上など非常に興味深い報告もなされている。ポリエステルの場合、この技術により透明性を失うことなく機械強度、耐熱性及びガ

【請求項3】 含窒素系芳香族イオンが下記各式(1)で示されるイオンのいずれかである請求項2記載の粘土有機複合体。

## 【化1】

(1)



スバリア性の向上が期待されるため、ガスバリア性フィルムやボトルへの用途が考えられる。また、生分解性が向上すると農業用資材への用途も考えられる。上記無機質充填剤として膨潤性層状珪酸塩がある。膨潤性層状珪酸塩は厚さ1nmの単位層が数百枚程度積層をなしており、ポリマー中に均一に分散したとしても分子レベルで分散することはこれまで不可能であった。しかし、特開昭62-74957号公報においてポリアミド中に4級アンモニウム塩で処理した膨潤性層状珪酸塩を分子レベルで分散させることができることが報告され、その後ポリイミド(特開平4-33955号公報、特開平9-194723号公報、特開平9-208822号公報)、エボキシ化合物(Chem. Mater., 5, 1064(1994))、ポリスチレン(J. Am. Chem. Soc., 121, 1615(1999))、ポリプロピレン(J. Appl. Polym. Sci., 63, 137(1997))においても同様な報告がなされてきた。ポリエチルにおいては特開平3-62846号公報、特開平7-166036号公報、W099/03914号公報に均一分散させる方法が開示されている。

【0003】上記発明においては、膨潤性珪酸塩を均一に分散させるためにはその層間を4級アンモニウム塩で処理する必要がある。しかし、4級アンモニウム塩は熱分解温度が200°C以下と低いため、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)など高融点ポリマーに分散させるとアンモニウム塩が熱分解を起こし、ポリマーの熱劣化を導く。そこで、熱分解温度が300°C以上である fosfoniium 塩の検討が行われているが、fosfoniium 塩を使用すると膨潤性珪酸塩の均一分散が阻害されるという問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高耐熱性でありかつポリマー中に均一分散することのできる粘土有機複合体を提供することにある。

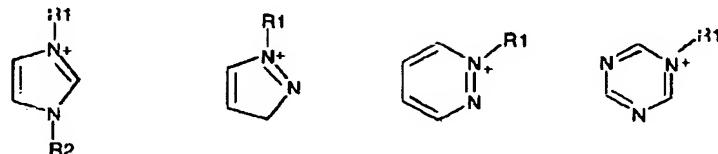
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリマー

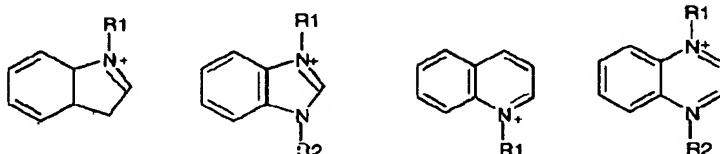
の熱劣化を抑制しつつポリマー中に均一分散することのできる粘土有機複合体を見出し本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は次の通りである。

1. 膨潤性層状珪酸塩の層間に有機オニウムイオンを有する粘土有機複合体。



(1)



【0008】(各式(1)中、R1及びR2はそれぞれ独立に、炭素数1から30のアルキル基である。)

4. 膨潤性層状珪酸塩がスメクタイト系粘土鉱物、または膨潤性マイカからなる上記1～3のいずれかに記載の粘土有機複合体。

5. 熱分解温度が300°C以上である上記1～4のいずれかに記載の粘土有機複合体。

【0009】

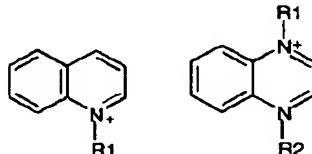
【発明の実施の形態】本発明で使用される膨潤性層状珪酸塩は、陽イオン交換能を有し層間に水を取り込んで膨潤する性質を示す層状珪酸塩である。例えばスメクタイト系粘土鉱物、マイカ系粘土鉱物が挙げられる。該スメクタイト系粘土鉱物としてヘクトライト、サボナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリロナイト又はこれらの天然または化学的に合成したもの、又これららの置換体、誘導体、あるいは混合物を挙げることができる。またマイカ系粘土鉱物としては、化学的に合成した層間に例えばLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>イオンをもつた合成膨潤性マイ

2. 有機オニウムイオンが、含窒素系芳香族イオンである上記1記載の粘土有機複合体。

3. 含窒素系芳香族イオンか下記各式(1)で示されるイオンのいずれかである上記2記載の粘土有機複合体。

【0007】

【化2】



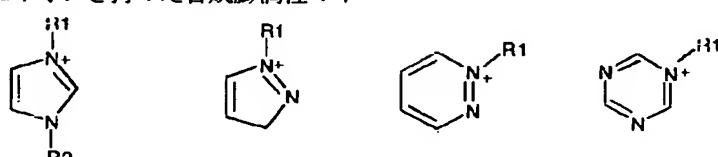
カ又はこれらの置換体、誘導体あるいは混合物を挙げることができる。

【0010】本発明の粘土有機複合体は、上記膨潤性層状珪酸塩を有機オニウムイオンによって処理することにより得ることができる。かかる処理により、膨潤性層状珪酸塩の層(面)間に有機オニウムイオンが挿入された形になり、該層間の距離が大きくなる。この有機処理がなされたことの確認方法としては、広角X線解析により膨潤性層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークから面間隔値を求めることが挙げられる。また、熱重量変化測定より有機含有量を求めることも挙げられる。

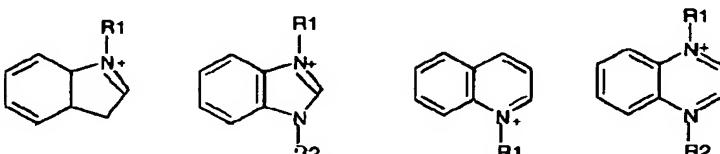
【0011】本発明で使用される有機オニウムイオンとしては、含窒素系芳香族イオンが好ましく、なかでも、下記各式(1)

【0012】

【化3】



(1)



ら18のアルキル基が好ましい。

【0014】上記各式(1)で示される含窒素系芳香族イオンは相当する含窒素系芳香族化合物から誘導されるオニウムイオンである。該含窒素系芳香族化合物として

【0013】(各式(1)中、R1及びR2はそれぞれ独立に、炭素数1から30のアルキル基である。)の構造である含窒素系芳香族イオンが特に好ましい。ここで、炭素数1～30のアルキル基としては、炭素数1か

は、具体的には、1-メチル-3-メチルイミダゾール、1-メチル-3-エチルイミダゾール、1-メチル-3-ブチルイミダゾール、1-メチル-3-オクチルイミダゾール、1-メチル-3-デシルイミダゾール、1-メチル-3-ドデシルイミダゾール、1-メチル-3-テトラデシルイミダゾール、1-メチル-3-ヘキサデシルイミダゾール、1-メチル-3-オクタデシルイミダゾール、1-メチル-3-オレイルイミダゾール、1-メチルピラゾール、1-エチルピラゾール、1-ブチルピラゾール、1-オクチルピラゾール、1-デシルピラゾール、1-ドデシルピラゾール、1-テトラデシルピラゾール、1-ヘキサデシルピラゾール、1-オクタデシルピラゾール、1-オレイルピラゾール、1-メチルピリダジン、1-エチルピリダジン、1-ブチルピリダジン、1-オクチルピリダジン、1-デシルピリダジン、1-ドデシルピリダジン、1-テトラデシルピリダジン、1-ヘキサデシルピリダジン、1-オクタデシルピリダジン、1-オレイルピリダジン、1-メチルピリミジン、1-エチルピリミジン、1-ブチルピリミジン、1-オクチルピリミジン、1-デシルピリミジン、1-ドデシルピリミジン、1-テトラデシルピリミジン、1-ヘキサデシルピリミジン、1-オクタデシルピリミジン、1-オレイルピリミジン、1-メチルトリアジン、1-エチルトリアジン、1-ブチルトリアジン、1-オクチルトリアジン、1-デシルトリアジン、1-ドデシルトリアジン、1-テトラデシルトリアジン、1-ヘキサデシルトリアジン、1-オクタデシルトリアジン、1-オレイルトリアジン、1-メチルインドール、1-エチルインドール、1-ブチルインドール、1-オクチルインドール、1-デシルインドール、1-ドデシルインドール、1-テトラデシルインドール、1-ヘキサデシルインドール、1-オクタデシルインドール、1-オレイルインドール、1-メチル-3-メチルベンズイミダゾール、1-メチル-3-エチルベンズイミダゾール、1-メチル-3-ブチルベンズイミダゾール、1-メチル-3-オクチルベンズイミダゾール、1-メチル-3-デシルベンズイミダゾール、1-メチル-3-ドデシルベンズイミダゾール、1-メチル-3-テトラデシルベンズイミダゾール、1-メチル-3-ヘキサデシルベンズイミダゾール、1-メチル-3-オクタデシルベンズイミダゾール、1-メチル-3-オレイルベンズイミダゾール、1-メチルキノリン、1-エチルキノリン、1-ブチルキノリン、1-オクチルキノリン、1-デシルキノリン、1-ドデシルキノリン、1-テトラデシルキノリン、1-ヘキサデシルキノリン、1-オクタデシルキノリン、1-オレイルキノリン、1-メチル-4-メチルキノキサリン、1-メチル-4-エチルキノキサリン、1-メチル-4-ブチルキノキサリン、1-メチル-4-オクチルキノキサリン、1-メチル-4-デシルキノキサリン、1-メチル-4-ドデシ

ルキノキサリン、1-メチル-4-テトラデシルキノキサリン、1-メチル-4-ヘキサデシルキノキサリン、1-メチル-4-オクタデシルキノキサリン、1-メチル-4-オレイルキノキサリンが挙げられる。

【0015】膨潤性層状珪酸塩の有機オニウムイオンによる処理方法は、通常、膨潤性層状珪酸塩1重量部、有機オニウムイオン1~10重量部とを水中で混合した後、乾燥する。水の量は、膨潤性層状珪酸塩の1~100倍である。また混合するときの温度は、30°C~70°Cであり、混合時間は0.5~2時間が好ましい。乾燥条件としては、70~100°Cで3日間常圧乾燥、2日間真空乾燥が好ましい。

【0016】このようにして得られた有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩、すなわち粘土有機複合体はポリマー、特に熱可塑性ポリエステルに充填されてその熱劣化を起こさないために耐熱性に優れることを要する。耐熱性は、熱重量変化測定から得られる熱分解開始温度から求められ、本発明においては、その熱分解開始温度が300°C以上であることが望ましい。

【0017】またポリマーの熱劣化は、膨潤性層状珪酸塩を分散した後のポリマーの溶液粘度より求める。溶液粘度測定は、フェノール/1,1',2,2'-テトラクロロエタン=60/40(重量比)溶媒にポリマーを溶解し、35°Cで測定を行う。

【0018】このようにして得られた有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩は、有機オニウムイオンと膨潤性層状珪酸塩との割合が、重量比で10:90~40:60であるものが、前記ポリエステル中への分散性が良好である。

【0019】本発明における粘土有機複合体のポリエステル中に占める割合(含有率)は、0.5~10重量%であることが好ましく、特に1~5重量%であるとより高い分散性が得られる。

【0020】本発明の粘土有機複合体をポリエステル中に分散させる方法としては、例えば粘土有機複合体を、ポリエステルの重合時に添加し均一分散させるか、もしくは、ポリエステル、粘土有機複合体を、溶融混練、または溶媒を用いた溶液分散により分散させる方法を採用することができる。

【0021】これら粘土有機複合体が均一分散しているかどうかは、X線解析で測定した膨潤性層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークが低射角にシフトし、面間隔に基づく回折ピークが実質的に消失すること、つまり面間隔距離が増大されている状態にあることから判断される。ポリマー中でかかる状態になりうることが本発明の粘土有機複合体として好ましい。

【0022】

【発明の効果】本発明の膨潤性層状珪酸塩の層間に含窒素系芳香族イオンを有する粘土有機複合体は、ポリマーの熱劣化を抑制しつつポリマー中に均一分散することが

でき、ポリマー用充填剤として極めて有用である。

【0023】

【実施例】以下の実施例により、本発明の詳細をより具体的に説明する。

【0024】本実施例に使用した膨潤性層状珪酸塩（モンモリロナイト）はクニミネ工業（株）製、クニピアF、ジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウムクロライドは竹本油脂（株）、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドは日本油脂（株）、1-メチルキノリン、1-メチルベンズイミダゾール、1-クロロブタン、トルエン、フェノール、1,1',2,2'-テトラクロロエタンは関東化学（株）、PET(FK-0M)は帝人（株）製を使用した。

1-メチル-3-ブチルベンズイミダゾールクロリドの合成

1-メチルベンズイミダゾール 50 g (0. 37 mol)、1-クロロブタン 34. 2 g (0. 37 mol)、トルエン 50 ml に溶解し、24時間還流攪拌を行った。還流後、アセトンで再沈殿し、ろ取及び真空乾燥により目的物を得た。収量 18. 2 g (収率 22%)。

1-ブチル-キノリンクロリドの合成

1-メチルベンズイミダゾールに代えてキノリンを使用した以外上記方法と同様にして合成した。

膨潤性層状珪酸塩の層間距離（面間隔）測定

膨潤性層状珪酸塩の層間距離（面間隔）は、広角X線解析装置（理学電機（株）CN2155）を用い、ポリエステル複合材料の層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークより求めた。

熱重量分析及び熱分解評価

有機オニウムイオン導入前後での重量変化及び導入後の熱分解評価は、理学電機（株）製Thermo plus TG 8120を用い、窒素雰囲気下10 °C/分で室温から600°Cまで昇温したときの重量変化及び熱分解開始温度より求めた。スルホン酸基をもつ芳香族ジカルボン酸からなるポリエ

ステル共重合体の合成

ジメチルテレフタレート 190.3 g (0.98 mol)、5-ナトリウムスルホジメチルイソフタレート 59.2 g (0.02 mol)、エチレングリコール 99.3 g (1.6 mol)、ジエチレングリコール 42.4 g (0.4 mol)、テトラブチルチタネート 0.17 g (0.05 mol%) を 1 L 三口フラスコに仕込み、190~220

°Cで4時間エステル交換を行った。さらに250 °Cで4時間重合を行った。得られたポリマーの溶液粘度は0.82であった。

含窒素系芳香族イオン処理された膨潤性層状珪酸塩のポリエステル中への分散方法

ポリエステル 870 g、ポリエステル共重合体 100 g、クニピアF（含窒素系芳香族イオン処理）をポリエステルに対し 3 重量% 計り、ルーダー (PCM-30, 池貝鉄工 (株)) を用いて 270 °Cで溶融混練することにより、ポリエステル中にクニピアFを分散させた。

溶液粘度測定

膨潤性層状珪酸塩を分散したポリエステルをフェノール/1,1',2,2'-テトラクロロエタン=60/40(重量比)溶媒に溶解し、35 °Cで測定を行った。

【0025】【実施例1】クニピアF 1 g に 1-メチル-3-ブチルベンズイミダゾールクロリド 1 g を水 100 ml に溶解し、室温で4時間攪拌を行う。攪拌後、ろ過、水洗を3回繰り返した後 100 °Cで熱風乾燥を2日間、真空乾燥で1日乾燥を行った。乾燥後、上記方法により膨潤性層状珪酸塩の面間隔、有機物の含有量、熱分解温度を測定した。結果を表1に示す。

【0026】次に、ポリエステル 870 g、ポリエステル共重合体 100 g、上記で処理したクニピアF 3.7. 5 g をルーダーにより 270 °Cで溶融混練し、混練後、溶液粘度測定及び面間隔測定を行った。結果を表1に示す。

【0027】【実施例2】1-メチル-3-ブチルベンズイミダゾールクロリドに代わり、1-メチル-キノリンを使用した以外、実施例1と同様。結果を表1に示す。

【0028】【比較例1】1-メチル-3-ブチルベンズイミダゾールクロリドに代わり、ジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウムを使用した以外、実施例1と同様。結果を表1に併せて示す。

【0029】【比較例2】1-メチル-3-ブチルベンズイミダゾールクロリドに代わりトリメチルベンジルアンモニウムを使用した以外、実施例1と同様。結果を表1に併せて示す。

【0030】

【表1】

	層状珪酸塩	層状珪酸塩の面間隔変化(Å)	有機物含有量(wt%)	熱分解開始温度(°C)	PET中、分散後の溶液粘度変化	PET中、分散後の層状珪酸塩の面間隔変化(Å)
実施例1	クニピアF (1-メチル-3-ブチルベンズイミダゾール)	12⇒16	20	320	0.75⇒0.65	16 ⇒ 面間隔ピークの消失
実施例2	クニピアF (1-メチル-キノリン)	12⇒18	20	310	0.75⇒0.63	18 ⇒ 面間隔ピークの消失
比較例1	クニピアF (ジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウム)	12⇒34	40	200	0.75⇒0.48	34 ⇒ 面間隔ピークの消失
比較例2	クニピアF (トリメアルベンジルアンモニウム)	12⇒24	30	200	0.75⇒0.45	24 ⇒ 面間隔ピークの消失

【0031】上記結果より、含窒素系芳香族イオンは4級アンモニウム塩よりも熱分解開始温度が高いため、ポリエステルの熱劣化に対し非常に効果があり、しかもポ

リエステル中の層状珪酸塩の面間隔ピークが消失していることからポリエステル中に分子レベルで均一に分散していることが分かる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G073 BB44 BB48 BB69 BD16 CA06  
CM14 CM22 CM27 CN05 CP01  
UB18  
4J002 CF031 CF141 DJ006 EN137  
FD066